

Detergent compsn. contg. casein - for use as levelling agent for cellulose fabric dyed with substantive or reactive dye

Patent Number : **DE3228479**

International patents classification : C11D-003/38 D06P-001/46 D06P-003/66

• **Abstract :**

DE3228479 A Compsn. contains pref. 5-30 (7-15) wt.% casein, w.r.t. dry solids in compsn., to replace polyphosphate, esp. tripolyphosphate, at least partly. The compsn. also contains a phosphate-free water-softener, esp. a zeolite. A pref. detergent compsn. contains, by wt., 15-30 (15-25)% alkylbenzene sulphonate, 20-35% Na percarbonate and/or Na perborate, 5-15% alkali silicate and 5-30% casein, opt. standard amts. of cellulose derivs., optical brighteners, fatty alcohol oxyethylates, Na₂SO₄ and further washing auxiliaries, and at least one water-softener, esp. of zeolite type. Compsns. are used partic. in washing machines, for commercial laundries and hospitals as well as domestic machines, and also in washing textiles before dyeing. (0/0)

EP-110007 B Use of milk proteins as a textile aid for washing or cleaning textile articles prior to dyeing.

EP-244647 B Use of casein in conjunction with a surfactant mixt. has a high pressure cleaning agent.

US4761161 A Dyeing of cellulosic materials with reactive or substantive dyes is improved by treating with a dye assistant compsn. contg. milk protein as levelling agent in amt. to level the colour imparted to the material.

Pref. dye assistant also comprises a corrective agent contg. 20-60 wt.% of wetting agents and water-soluble organic solvents. Levelling agent and corrective agent are added to liquor contg. the cellulosic material in ratio 1-2:2-1.

ADVANTAGE - Can be added together with a surfactant mixt. in high pressure cleaning.

(6pp)

• **Publication data :**

Patent Family : DE3228479 A 19840209 DW1984-07 11p * AP:
1982DE-3228479 19820730

JP59043099 A 19840309 DW1984-16 AP: 1983JP-0137863
19830729

EP-110007 A 19840613 DW1984-24 Ger AP: 1983EP-
0106984 19830716 DSR: AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE
EP-244647 A 19871111 DW1987-45 Ger AP: 1983EP-0105029
19830716 DSR: AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE
EP-110007 B 19880427 DW1988-17 Ger DSR: AT BE CH DE
FR GB IT LI LU NL SE
DE3376435 G 19880601 DW1988-23

US4761161 A 19880802 DW1988-33 AP: 1986US-
0892879 19860728

EP-244647 B 19910306 DW1991-10 DSR: AT BE CH DE FR
GB IT LI LU NL SE

DE3382198 G 19910411 DW1991-16

Priority n° : 1982DE-3228479 19820730

Covered countries : 13

Publications count : 9

Cited patents : BE-627260; CH-531091; DE2607656;
DE2748800; DE-516983; EP--13585; FR2264085; FR2303074;
FR2370090; GB1004442; GB1328107; US4079020 A3...8823;
No-SR.Pub

• **Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (POTS/) POTSCHE D

Inventor(s) : POTSCHE D

• **Accession codes :**

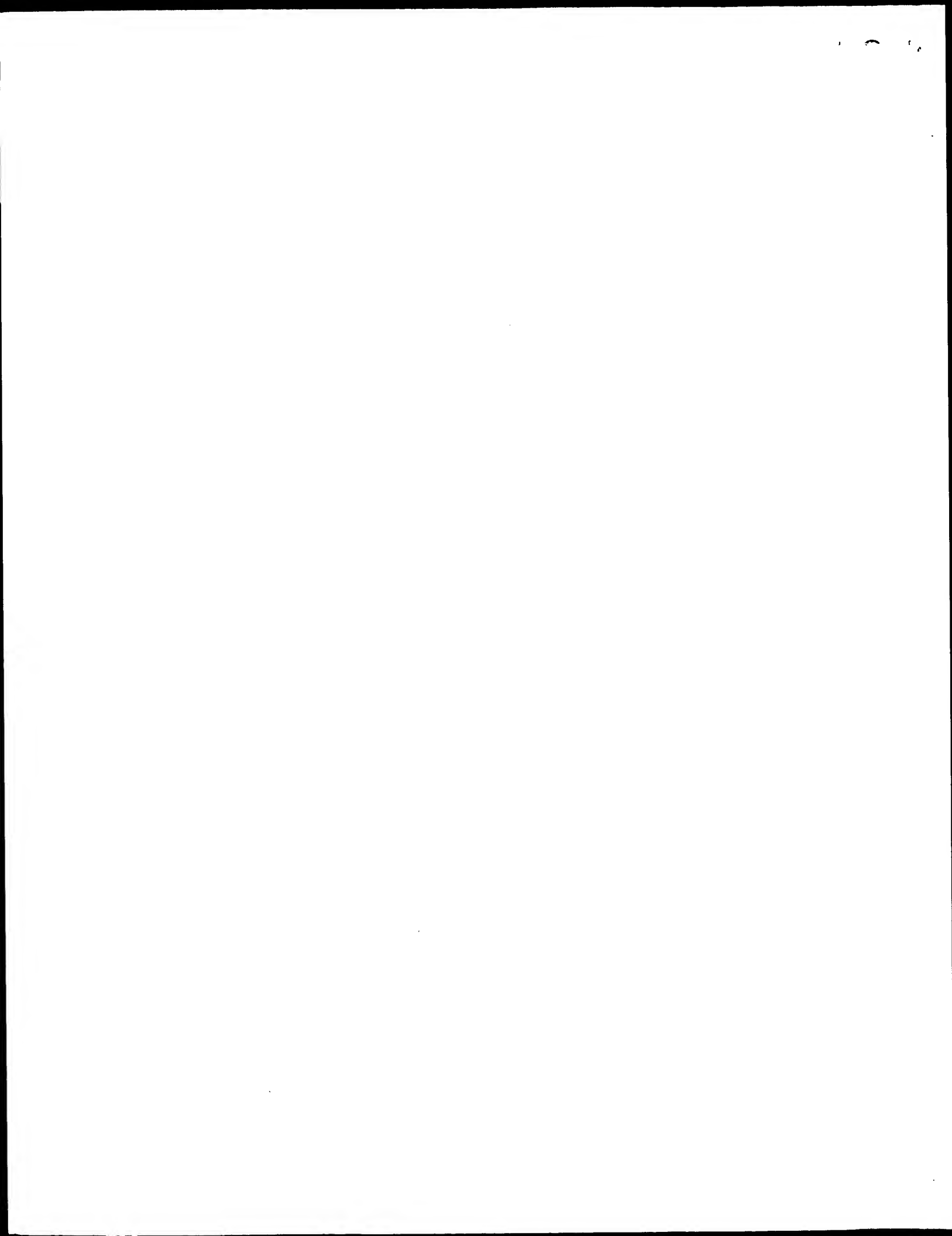
Accession N° : 1984-037613 [07]
Sec. Acc. n° CPI : C1984-015796

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: A03-C01 A12-W12A
D11-A01B D11-B01 D11-B11 D11-D01
E31-P02
Derwent Classes : A97 D25 E14 E34

• **Update codes :**

Basic update code :1984-07
Equiv. update code :1984-16; 1984-24;
1987-45; 1988-17; 1988-23; 1988-33; 1991-
10; 1991-16





Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 110 007 B1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
27.04.88

⑥① Int. Cl.: **D 06 P 1/46**

②① Anmeldenummer: **83106984.4**

②② Anmeldetag: **16.07.83**

⑤④ **Verwendung von Milchprotein als Textilhilfsmittel.**

③③ Priorität: **30.07.82 DE 3228479**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.06.84 Patentblatt 84/24

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
27.04.88 Patentblatt 88/17

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
EP-A-0 071 413
BE-A-627 260
CH-B-428 660
CH-B-531 091
DE-A-2 748 800
DE-C-516 983
FR-A-2 264 085
FR-A-2 303 074
GB-A-1 004 442
GB-A-1 328 107
US-A-4 079 020

⑦③ Patentinhaber: **Pötschke, Dénes, Bismarckstrasse 22, D-7312 Kirchheim/Teck (DE)**

⑦② Erfinder: **Pötschke, Dénes, Bismarckstrasse 22, D-7312 Kirchheim/Teck (DE)**

⑦④ Vertreter: **Patentanwälte Ruff und Baler, Neckarstrasse 50, D-7000 Stuttgart 1 (DE)**

EP 0 110 007 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Milchprotein als Textilhilfsmittel. Gemäß der Erfindung wird Milchprotein als Textilhilfsmittel oder als Zusatz hierzu, so z. B. zum Waschen bzw. Reinigen von Textilwaren vor dem Färben, während des Färbens und nach dem Färben verwendet. Besonders wertvoll ist das Milchprotein in seiner Verwendung beim Egalisieren von fleckig gefärbter Ware. Es hat sich nämlich gezeigt, daß Flecken und andere Verfärbungen in einem Waschvorgang mit Hilfe des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels selbst noch dort in schonender Weise entfernt werden können, wo alle handelsüblichen Chemikalien wie z. B. Reduktionsmittel vom Typ Hydrosulfit mit Natronlauge, versagen.

Milchproteine sind in der Druckerei und Färberei schon mehrfach eingesetzt worden, jedoch zu einem anderen Zweck. Bei einem aus der DE-C-516 983 bekannten Verfahren wird Casein als Schutzmantel zum Umhüllen der Fasern von Wollgarn verwendet, um ein Einfärben der Fasern beim anschließenden Färben mit Klotz-Anilinschwarz zu vermeiden, d. h. diese Stellen weiß zu halten. Dort dient das Casein also zum Maskieren der Faser zum Schutze der Faser vor einem Einfärben. Das Casein liegt während des Färbevorganges als unlöslicher Überzug um die Faser.

Bei anderen aus der CH-B-531 091 und der CH-B-428 660 bekannten Verfahren wird Casein als Verdickungsmittel für Druckpasten verwendet.

Im Verfahren nach der GB-A-1 328 107 wird Ammonium-Caseinat als Schutzkolloid beim Färben von Polyesterfasern verwendet, wobei das Casein die Aufgabe hat, Färbereihilfsmittel zu stabilisieren. Das Schutzkolloid wird zum Färben durch Temperaturerhöhung zerstört, um das Färbereihilfsmittel freizugeben.

Milchprotein ist abbaubar, so daß es keine Umweltprobleme mit sich bringt. Milcheiweiß ist ein bei der Milchverwertung in großen Mengen anfallendes Nebenprodukt, für das durch die Erfindung gleichzeitig eine Verwendung geschaffen wird.

Als Milchprotein kommen für die erfindungsgemäße Verwendung Proteingemische in Frage, die Albumine und Globuline enthalten können. Bevorzugt sind Casein bzw. Caseinate. Milchprotein, insbesondere Casein, ist im Handel in der Regel als Pulver, das in Wasser schwer löslich ist. Durch Erhöhen des pH-Wertes kann Casein jedoch in bekannter Weise löslich gemacht werden. Hierbei ist ein Löslichmachen unter Verwendung von Ammoniumhydroxid bevorzugt. Es können jedoch auch andere lösliche Caseinate verwendet werden.

Das Milchprotein kann in gelöster Form verwendet werden, was dann bevorzugt ist, wenn weitere Bestandteile ohnehin üblicherweise in flüssiger Form eingesetzt werden, wie dies bei Textilhilfsmitteln besonders der Fall ist. Bei Verwendung in flüssiger Form wird

zweckmäßigerweise noch ein Konservierungsmittel mit verwendet, um eine bakterielle Zersetzung des Milchproteins zu vermeiden.

Das erfindungsgemäße Behandlungsmittel ist vorzugsweise frei von Polyphosphaten.

Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus den nachfolgenden Beispielen in Verbindung mit den Unteransprüchen.

Beispiel 1

Mit reaktiven und substantiven Farbstoffen fleckig-unegal gefärbte Cellulose-Maschenwaren sind mit allen bisher bekannten Egalisier- und Abzieh-(Farbstoffentfernungs)-Textilhilfsmitteln und -chemikalien nicht mehr fleckenfrei und farbegal zu verbessern. Mit einem caseinhaltigen Egalisierungsmittel der folgenden Zusammensetzung werden diese Fehlfärbungen farbfleckenfrei/farbegal in einem Abkochprozeß repariert:

50 Gewichtsteile Casein (100 % Pulver)

25 Gewichtsteile Harnstoff

10 Gewichtsteile Natriumcarbonat

10 Gewichtsteile Alkylpolyglykoläther

mit 10-facher Menge kochendem Wasser unter

Rühren auflösen und

5 Gewichtsteile Isotridecylalkohol plus 8 Mol Äthylendioxyd nachsetzen.

Flottenverhältnis: 1 : 15 bis 1 : 20 kg Ware pro Liter Flotte

Einsatzmenge: 10 g/l obiger Lösung

Temperatur: bei 40°C eingehen und auf 98°C aufheizen

Verweilzeit: 90 Min. bei 98°C zirkulieren lassen

Anschließend: ablassen und zweimal kalt

spülen

Ergebnis: Die Ware ist ca. 10 % oder gar nicht aufgehellt (Farbton bleibt). Die Verfärbungen sind verschwunden und die Ware ist absolut farbegal, die Ware ist nicht fasergeschädigt und zeigt einen auffällig weichen Griff.

Die nachfolgenden Beispiele 2 bis 6 zeigen die Anwendung von Milchproteinen in Form von flüssigen Zubereitungen von aufgeschlossenem Milcheiweiß, die Konservierungsmittel enthalten. Diese flüssigen Zubereitungen werden vorzugsweise in Kombination mit Tensiden bzw. Tensidmischungen verwendet. Dabei kann bei der Verwendung als Färbereihilfsmittel die Lösung des Milchproteins als Egalisator und die Lösung der Tenside als Korrektor bezeichnet werden.

Die Eiweißlösung bzw. der Egalisator hat vorzugsweise folgende Zusammensetzung (Gewichtsteile pro Volumenteile) :

10 - 16 Casein oder Caseinate als Pulver,

0,8 - 1,2 Teile Ammoniumhydroxyd (25 %),

0,8 - 1,2 Teile Konservierungsmittel, aufgefüllt auf 100 Volumenteile Wasser.

Die Tensidmischungen bzw. der Korrektor kann folgende Zusammensetzung haben

(Gewichtsteile pro Volumenteile):

- 5 - 15 Teile Alkylpolyglycoläther,
- 5 - 10 Diäthylenglycolmonobutyläther (oder ähnliche Glycole) als Lösungsvermittler,
- 5 - 10 Teile Metoxypropanolaminsalze als Reinigungsverstärker,
- 5 - 15 Teile Tridecylalkohole mit 5 bis 8 Äthylenoxid,
- 1 - 3 Teile Natriumcumolsulfonat (Pulver),
- 1 - 8 Teile Industriealkohole, z. B. Isopropanol, aufgefüllt auf 100 Volumenteile Wasser.

Der Egalisator kann in der Textilindustrie für sich alleine eingesetzt werden, z. B. als Egalisiermittel. In Anwendungsbereichen, bei denen es auf eine verstärkte Reinigung ankommt, wird der Egalisator (Milchprotein) jedoch vorzugsweise in Kombination mit dem Korrektor (Tensidgemisch) eingesetzt. Hierbei kann das Verhältnis von Egalisator zu Korrektor im Verhältnis von 1 : 2 bis 2 : 1 liegen, wobei es vorzugsweise 1 : 1 beträgt. Der Egalisator enthält vorzugsweise 5 bis 20 Gewichtsprozent lösliches Milcheiweiß (Caseinate) und eine ausreichende Menge an Konservierungsmittel. Der Korrektor enthält in der Regel 20 bis 60 Gewichtsprozent Netzmittel und wasserlösliche organische Lösungsmittel. Egalisator und Korrektor werden vorzugsweise in Form einer gemeinsamen flüssigen Mischung zubereitet und eingesetzt. Darin können, bezogen auf den Feststoffgehalt, etwa 10 bis 30 Gewichtsprozent Casein bzw. Caseinat und ca. 90 bis 70 Gewichtsprozent Tensidgemisch enthalten sein. Je nach Verwendungszweck wird diese flüssige Mischung dann um ein Vielfaches verdünnt. Der Korrektor dient vorwiegend für farbflektivverschmutzte Reaktiv- und Direkt-Färbungen bei Cellulosewaren mit Nachnuancierungsmöglichkeit im Abkochbad sowie zum Aufhellen von zu dunklen Reaktiv-Direktfärbungen auf Cellulose.

Beispiel 2

Färberei-Hilfsmittel

Hier wird das Milchprotein als Egalisator zur Baumwollfärbung, insbesondere von Baumwollmaschinenware mittels substantiven und reaktiven Farbstoffen nach dem Ausziehverfahren eingesetzt. Der Zusatz des Egalisators zur Färbeflotte erfolgt prophylaktisch, um Farbunegalität zu verhindern.

Einsatzmengen:

0,5 - 2,0 g flüssiger Egalisator pro Liter Flotte (0,05 bis 0,35 g Casein pro Liter Flotte) (Flottenverhältnis 1 : 20 bis 1 : 40 kg Ware pro Liter Flotte)

Beispiel 3

Farb-Schmutz-Fleckentferner

Egalisator und Korrektor, der vorzugsweise ein Gemisch aus nichtionogenen Emulgatoren, Waschmitteln und Reinigungsverstärkern besteht, entfernen in Kombination miteinander Farbflecke und Schmutzflecke aus sonst nicht zu reinigenden Baumwollfärbungen, wenn diese mit substantiven und reaktiven Farbstoffen gefärbt wurden. Dabei bleibt die Färbung einwandfrei egal. Der Farbton wird maximal 10 % heller.

Einsatzmengen:

3 - 15 g Egalisator pro Liter Flotte (0,3 bis 2,5 g Casein pro Liter Flotte)

3 - 15 g Korrektor pro Liter Flotte

Die genauen Einsatzmengen variieren in Abhängigkeit von der Intensität der Flecken.

Anwendungsbedingungen:

Dauer 90 Minuten. Flottenverhältnis 1 : 10 bis 1 : 20.

Beispiel 4

Farbaufheller

Wenn durch irgendwelche Fehler (personell oder maschinentechnisch verursacht) zu dunkle Färbungen mittels substantiven oder reaktiven Farbstoffen bei Baumwollfärbungen entstehen, können diese Fehl-Färbungen durch Milchproteine (Egalisator) in Kombination mit nicht-ionogenen Tensiden (Korrektor) aufgehellt werden. Dabei tritt keine Veränderung der Farbechtheiten ein. Es finden keine Faserschädigungen statt, wie dies bei Bleichmitteln der Fall ist. Die Einsatzmengen sind in der Regel größer als bei Schmutz- und Fleckentfernung. Sie betragen:

10 - 25 g Egalisator pro Liter Flotte (1 bis 4 g Casein pro Liter Flotte)

10 - 25 g Korrektor pro Liter Flotte.

Flottenverhältnis 1 : 20 bis 1 : 30

Einsatzbedingungen:

60 Minuten bei Kochtemperatur

Beispiel 5

Farbnuancierung mittels Milchprotein und Tensidgemisch im heißen Färbebad.

Wenn die Farbstoff-Schmutzfleckentfernung (nach Beispiel 3) oder die Farbstoffaufhellung (nach Beispiel 4) durchgeführt wurde oder bei einer sonstigen Färbung der Farbton nicht der Farbvorlage entspricht, dann lassen sich in einem Bad, das den Egalisator und den Korrektor in Kombination enthält, mittels zusätzlicher Zugabe substantiver Farbstoffe im heißen Färbebad (bei abgestelltem Dampf) einwandfreie Nachfärbungen farbegal durchführen. Es braucht nicht abgekühlt zu werden, damit durch den Zusatz der zusätzlichen Farbstoffe eine

Unegalität vermieden wird. Vielmehr kann der zusätzliche Farbstoff in die heiße Flotte gegeben werden.

Beispiel 6

Nachseifen bei Baumwoll-Gewebe und Baumwoll-Maschenfärbungen

Bekanntlich müssen Reaktiv-, Indanthren-, Naphtol- und Schwefelfärbungen nachgeseift werden, um den nichtgebundenen Farbstoff abzulösen und um echte Färbungen zu erzielen. Das Nachseifen wird erfindungsgemäß mit einer Mischung aus Egalisator und Korrektor durchgeführt.

Einsatzmengen:

1 - 2 g Egalisator pro Liter Flotte (0, 1 bis 0,35 g Casein pro Liter Flotte)

1 - 2 g Korrektor pro Liter Flotte

Einsatzbedingungen:

10 Minuten bei Kochtemperatur.

Bei kontinuierlichem Warendurchlauf wird mit einer Warengeschwindigkeit von 30 bis 40 m pro Minute und einer Badtemperatur von 85 - 95°C gearbeitet. Die Nachseifung ist waschecht und reibeecht. Andere Echtheiten wie Lichtechtheit usw. werden nicht negativ beeinflusst. Bei Rohwaren können Rohpassagen und ggf. auch Foulardavagagemengen reduziert werden.

Bei den oben beschriebenen Anwendungsbeispielen wurden neben den aufgeführten Effekten jeweils weiche, softige Ware erhalten, die mit dem üblichen "Weichmachergriff" vergleichbar ist.

Die besondere Egalisier- und Reinigungswirkung ist auf das Milcheiweiß, insbesondere Casein bzw. Caseinat, zurückzuführen. Die übrigen Chemikalien bzw. der Korrektor wirken unterstützend. Dabei sind die übrigen Bestandteile des Waschmittels bzw. des Korrektors durch äquivalente Stoffe ersetzbar.

Patentansprüche

1. Verwendung von Milchproteinen als Textilhilfsmittel zum Waschen bzw. Reinigen von Textil-Ware vor dem Färben.
2. Verwendung von Milchproteinen als Textilhilfsmittel während des Färbens oder nach dem Färben von Cellulose-Ware mit reaktiven oder substantiven Farbstoffen.
3. Verwendung von Milchproteinen nach Anspruch 2 als Egalisiermittel für die Färbung von Cellulose-Ware mit reaktiven oder substantiven Farbstoffen.
4. Verwendung von Milchprotein nach Anspruch 2 als Nachfärbemittel für die farbegale Nachfärbung von reaktiv oder substantiv gefärbter Cellulose-Ware in Verbindung mit einem Farbstoff.

5. Verwendung von Milchprotein nach Anspruch 2 als Egalisiermittel und Farbaufheller für reaktiv oder substantiv gefärbte Cellulose-Ware, insbesondere in Verbindung mit einem Tensid.

6. Verwendung von Milchprotein in Verbindung mit einem Tensid als Nachseifemittel für reaktiv-, indanthren-, naphthol- und schwefelgefärbte Cellulose-Ware.

7. Verwendung von Milchprotein nach einem der vorhergehenden Ansprüche in Form eines Mittels, das frei von Polyphosphaten ist.

8. Verwendung von Milchprotein nach einem der vorhergehenden Ansprüche in Form von Casein bzw. Caseinaten.

Claims

1. Use of milk proteines as a textile aid for washing or cleaning textile articles prior to dyeing.
2. Use of milk proteines as a textile aid during or after dyeing cellulose articles with reactive or substantive dyes.
3. Use of milk proteines according to claim 2 as a levelling agent for dyeing cellulose articles with reactive or substantive dyes.
4. Use of milk proteines according to claim 2 as a redyeing agent for the colour-level redyeing of reactively or substantively dyed cellulose articles in conjunction with a dye.
5. Use of milk proteines according to claim 2 as a levelling agent and optical brightener for reactively or substantively dyed cellulose articles, particularly in conjunction with a surfactant.
6. Use of milk proteines in conjunction with a surfactant as a resoaping agent for reactive, indanthrene, naphthol and sulphur-dyed cellulose articles.
7. Use of milk proteines according to one of the preceding claims in the form of an agent which is free from polyphosphates.
8. Use of milk proteines according to one of the preceding claims in the form of casein or caseinates.

Revendications

1. Utilisation de protéines du lait en tant que produit auxiliaire textile pour le lavage ou le nettoyage d'un tissu textile avant sa teinture.
2. Utilisation de protéines du lait en tant que produit auxiliaire textile pendant ou après la teinture d'un tissu en cellulose avec des colorants réactifs ou substantifs.
3. Utilisation de protéines du lait selon la revendication 2 en tant qu'agent d'égalisation pour la teinture d'un tissu en cellulose à l'aide de colorants réactifs ou substantifs.
4. Utilisation d'une protéine du lait selon la revendication 2 en tant qu'agent de surteinture

pour réaliser la surteinture de couleur uniforme d'un tissu en cellulose coloré avec des colorants réactifs ou substantifs, en liaison avec un colorant.

5. Utilisation d'une protéine du lait selon la revendication 2 en tant qu'agent d'égalisation et d'éclaircissement de la teinte pour un tissu en cellulose teinté à l'aide d'un colorant réactif ou substantif, notamment en liaison avec un agent tensio-actif.

5

6. Utilisation d'une protéine du lait en liaison avec un agent tensio-actif utilisé comme agent de savonnage complémentaire pour un tissu en cellulose teinté à l'aide d'un colorant réactif, d'indanthrène, de naphène et de soufre.

10

15

7. Utilisation d'une protéine du lait selon l'une des revendications précédentes, sous la forme d'un produit exempt de polyphosphates.

8. Utilisation d'une protéine du lait selon l'une des revendications précédentes, sous la forme de caséine ou de caséinates.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5

